

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-291116

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl. C08F 12/00
C08L 23/16
C08L 53/02

(21)Application number : 08-105227 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1996 (72)Inventor : IWASA TAKESHI
SHIBAHARA SUMIO
TSUJIMOTO MOTOYOSHI

(54) ELASTOMER AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel elastomer having mutually contradictory properties such as a good moldability, and rubber elasticity and long-term stability both comparable to those of a vulcanized rubber over a wide temp. region ranging from a low temp. to a high temp.

SOLUTION: A blend of (a) an ethylene/ α -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber contg. hydrolyzable silane groups, (b) a thermoplastic styrene elastomer contg. hydrolyzable silane groups, (c) a rubber crosslinking agent and (d) a rubber crosslinking catalyst is kneaded to selectively crosslink the component (a). Thereafter, (e) a silanol condensation catalyst is added to the resultant kneaded mass, which is further kneaded and then formed, followed by crosslinking the components (a) and (b) with water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has flexibility, a mechanical characteristic, etc. which were stabilized over the long period of time, and relates to the alternate material of vulcanized rubber which demonstrates the rubber elasticity excellent in the large temperature requirement from an elevated temperature to low temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is a rubber elasticity ingredient, and a vulcanization process is not needed in recent years, but the thermoplastic elastomer which has the same fabrication nature as thermoplastics is used in fields, such as autoparts, household-electric-appliances components, wire covering material, medical components, miscellaneous goods, and footwear. There are a thing of the class which contains the hard segment and the soft segment by turns in a copolymer chain as a typical example of the structure of thermoplastic elastomer as indicated by JP,61-34050,A, and a thing of using thermal reaction nature alkylphenol resin for the thermoplastic blend with the monoolefin copolymer rubber and polyolefin resin which carried out partial bridge formation using organic peroxide which is indicated by JP,53-21021,B, and the above-mentioned blend system currently further indicated by JP,58-46138,B as a cross linking agent.

[0003] Moreover, the technique of using the ORGANO siloxane compound instead of alkylphenol resin as a cross linking agent is proposed by U.S. Pat. No. 4803244. However, all, since it was still inadequate compared with vulcanized rubber, the compression recoverability in the large temperature requirement from an elevated temperature to low temperature was not able to use these for a member like the weather strip for automobiles, or a dust boot for which especially rubber elasticity is needed.

[0004] Because, in the case of the elastomer using the physical bridge formation which makes a hard segment a restricted phase like JP,61-34050,A, it is difficult for compression recoverability to fall in the temperature region more than the softening temperature of a hard segment, and to give about the same rubber elasticity as vulcanized rubber. Moreover, like JP,53-21021,B, JP,58-46138,B, and U.S. Pat. No. 4803244, when the partial bridge formation by organic peroxide, bridge formation by phenol resin, and bridge formation by the ORGANO siloxane are used as the bridge formation approach of a rubber component with the thermoplastic blend with a rubber component and a resinous principle, since a matrix is all thermoplastics, compression recoverability falls in the temperature region more than softening temperature.

[0005] Moreover, although there are many cases where crystalline polymer is used for the matrix as a commercial item, these are difficult to give about the same compression recovery factor as vulcanized rubber in the temperature region below the glass transition point of matrix resin. Thus, in the present condition, the elastomer which has about the same good fabrication nature as thermoplastics is not yet proposed, having about the same good rubber elasticity as vulcanized rubber over the large temperature region from an elevated temperature to low temperature.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] With the conventional thermoplastic-elastomer constituent, this invention having about the same rubber elasticity and long term stability as vulcanized rubber over the large temperature region from the difficult elevated temperature to low temperature, it is made in order to reconcile the opposite property of giving good fabrication nature.

[0007] The result of having advanced examination variously, having about the same rubber elasticity and long term stability as vulcanized rubber in order to attain this difficult technical problem that it also has good fabrication nature, The styrene thermoplastic elastomer which carried out the graft of the hydrolysis nature silane to the sea component beforehand, By kneading the compound of these, the cross linking agent of rubber, and the bridge formation catalyst of rubber, and making an island component construct a bridge alternatively using the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber which carried out the graft of the hydrolysis nature silane to the island component beforehand After obtaining rubber elasticity, having fabrication nature, it found out that a sea component and an island component could be attained and a technical problem could be attained by carrying out water bridge formation also of the interface of a sea component and an island component further by performing processing under a steam etc. further.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Namely, the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber in which this invention contains a hydrolysis nature silane (a), The styrene thermoplastic elastomer containing a hydrolysis nature silane (b), After making (a) construct a bridge alternatively by kneading the compound of a rubber cross linking agent (c) and a rubber bridge formation catalyst (d), a silanol condensation catalyst (e) is added. It is related with the elastomer characterized by kneading furthermore and carrying out water bridge formation of (a) and the (b) after size enlargement, and its manufacture approach.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber (a) containing the hydrolysis nature silane used by this invention makes an organic partial saturation silane and an uncombined radical generating agent add and come to react to ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer rubber, ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber consists of ethylene, an alpha olefin, and nonconjugated diene, and, as for the alpha olefin, the thing of carbon numbers 3-15 is suitable. Nonconjugated diene can use a dicyclopentadiene, 1, 4-hexadiene, ethylidene norbornene, methylene norbornene, etc. In this invention, the propylene fits the alpha olefin from the ease of acquisition, and a viewpoint of shock-proof amelioration, therefore EPDM is suitable. As for the ethylene / alpha olefin ratio of copolymer rubber, 60 / 40 - 80/20 are suitable suitable for 50 / 50 - 90/10, and a pan at a weight ratio. the Mooney viscosity of rubber used here, and ML 1+4 (125 degrees C) -- 10-120 -- it is 40-100 preferably.

[0010] This Mooney viscosity has been the molecular weight of rubber, and the index of a working characteristic. Here, a rubber's less than ten own Mooney viscosity thing has the inclination to mean that rubber molecular weight is very small, for the molecular weight of bridge formation rubber to become small, and for a compression set to become large. On the contrary, the thing exceeding 120 carries out melting kneading (oil exhibition) of the paraffin series oil to (a) beforehand, although fabrication nature gets worse remarkably, and what adjusted apparent Mooney viscosity to 120 or less is marketed. Moreover, although the iodine number of rubber has been a reactant index, and high activity is meant so that a value is large, by the rubber species used by this invention, the high active species of 10-30, especially 15-30 is desirable.

[0011] Moreover, if possible, the organic partial saturation silane used in order to carry out the graft of the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber (a) is graft-ized by base resin with the point between base resin constructing a bridge. As an organic partial saturation silane, the compound which can express with general formula $RR'SiY_2$ (the organic radical and R' to which R may hydrolyze a univalent olefin unsaturated hydrocarbon radical and Y are the same as an aliphatic series partial saturation hydrocarbon group or Y) is used. R' is the same as that of Y, and it is suitable to use the organic silane which can be expressed with a general formula $RSiY_3$, for example, vinyltrimetoxysilane,

vinyltriethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, allyl compound trimethoxysilane, allyl compound triethoxysilane, etc. are raised. as these additions -- the base resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 5 weight section -- it is 1 - 2 weight section preferably. Moreover, an uncombined radical generating agent is used as an initiator of a silane graft-ized reaction.

[0012] Various organic peroxide with a polymerization initiation operation strong [the uncombined radical generating agent used in this invention] is used. these additions -- the base resin 100 weight section -- receiving -- the 0.01 - 0.5 weight section -- it is the 0.05 - 0.2 weight section preferably. For acquiring the above (a), specified quantity mixing of the above-mentioned base resin, an organic partial saturation silane, and the uncombined radical generating agent is carried out, and it is easily obtained by carrying out melting kneading. Moreover, what mixed the usual ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber which does not contain a silane radical is not different from (a), and is used for (a).

[0013] Next, at the fabrication process, the styrene thermoplastic elastomer (b) containing the hydrolysis nature silane used for this invention has thermoplasticity, and has the work which gives about the same thermal resistance as vulcanized rubber by carrying out water bridge formation after size enlargement. (b) The styrene thermoplastic elastomer which is base resin of a component means what consists of the copolymer or its water garnish of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound. Since each block of the component has microfacies isolation construction when the block copolymer which consists of a polymer block which makes a subject especially at least one vinyl aromatic compound as base resin, and a polymer block which makes a subject at least one conjugated diene compound, or its water garnish is used, in ordinary temperature, it excels in the deformation recovery factor at the time of compression, so that itself is used as thermoplastic elastomer, even if it does not give water bridge formation. Moreover, if water bridge formation is given, the deformation recovery factor which was considerably excellent also in the elevated temperature can be held. And compatibility with the resin of versatility [use / as a compatibilizer] is also good. Therefore, since high distribution of the rubber which is an island component can be attained and the sea component itself excels [elastomer / which is obtained] in the deformation recovery factor at the time of compression further, the rubber elasticity more than a vulcanized-rubber EQC can be given by making (b) construct a bridge.

[0014] Furthermore, the direction which used the water garnish is in the inclination weatherability and whose thermal resistance improve. If possible, the organic partial saturation silane used in order to make base resin graft-ize in (b) is graft-ized by base resin with the point between base resin constructing a bridge. As an organic partial saturation silane, the compound which can express with general formula $RR'SiY_2$ (the organic radical and R' to which R may hydrolyze a univalent olefin unsaturated hydrocarbon radical and Y are the same as an aliphatic series partial saturation hydrocarbon group or Y) is used. R' is the same as that of Y, and it is suitable to use the organic silane which can be expressed with a general formula $RSiY_3$, for example, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, allyl compound trimethoxysilane, allyl compound triethoxysilane, etc. are raised. as these additions -- the base resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 5 weight section -- it is the 1.5 - 2.5 weight section preferably. When sufficient graft-ization does not take place and it exceeds 5 weight sections with it being under 1 weight section, there is an inclination for about [not being economical] or fabrication nature to fall. Moreover, an uncombined radical generating agent is used as an initiator of a silane graft-ized reaction.

[0015] Various organic peroxide with a polymerization initiation operation strong [the uncombined radical generating agent used in this invention] is used. these additions -- the base resin 100 weight section -- receiving -- the 0.01 - 0.5 weight section -- it is the 0.05 - 0.2 weight section preferably. When silane graft-ized reaction sufficient in under the 0.01 weight section does not advance and it exceeds the 0.5 weight section, it is in the inclination for extrusion nature to fall and for a moldings appearance to worsen. For obtaining (b), specified quantity mixing of the above-mentioned base resin, an organic partial saturation silane, and the uncombined radical generating agent is carried out, and it is easily obtained by carrying out melting kneading. (a) a pair -- the combination weight ratio of (b) -- 50:50-90:10 -- it is 50:50-85:15 preferably. In the case where the ratio of (a) is 90 or more, the workability of the constituent before water bridge formation worsens.

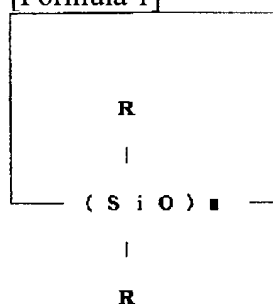
[0016] Next, the cross linking agent (c) of rubber used by this invention and a rubber bridge formation catalyst (d) construct a bridge in a rubber component, and they are added in order to make rubber elasticity discover and to make a viaduct consistency form. Here, the bridge formation catalyst means the thing of the catalyst used in order that a cross linking agent may cause crosslinking reaction, or a bridge formation assistant which helps crosslinking reaction. By using a bridge formation catalyst, a cross linking agent can cause crosslinking reaction at a practical rate. There is no limit about a rubber cross linking agent (c) and especially a rubber bridge formation catalyst (d), and it can choose out of the vulcanizing agent slack compound of usual diene content rubber, and a constituent. Maintaining workability, in order to make high rubber elasticity discover, the rubber cross linking agent (c) and rubber bridge formation catalyst (d) which can choose only a rubber component are desirable.

Specifically, the case where phenol system hardenability resin and a rubber bridge formation catalyst (d) is [the ORGANO siloxane system cross linking agent and rubber bridge formation catalyst (d) to which a rubber cross linking agent (c) has two or more SiH radicals in intramolecular / the combination or the rubber cross linking agent (c) of metal halide] organic peroxide for the combination or the rubber cross linking agent (c) of a hydro silanizing catalyst is mentioned.

[0017] That is, the rubber cross linking agents (c) of the 1st combination are the organic ORGANO siloxane compounds with two or more SiH radicals. This cross-linking method uses the alternative addition reaction (hydro silanizing) to the unsaturated hydrocarbon in the rubber component of a SiH radical. Since adding to the rubber more than dyad is a requirement in order to be able to become a cross linking agent, it is necessary to have two or more SiH radicals in a molecule. the concrete example of a compound is shown below -- as -- annular polysiloxanes (I) and a line -- a compound with the structure of polysiloxanes (II) and tetrahedron siloxanes (III) is typical. moreover, the compound guided from this compound -- and -- or a polymer may be used.

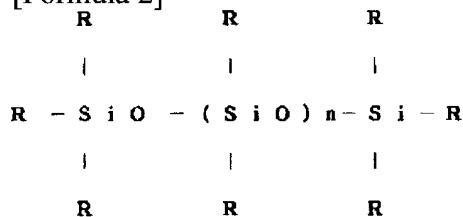
[0018] Annular polysiloxanes (I)

[Formula 1]



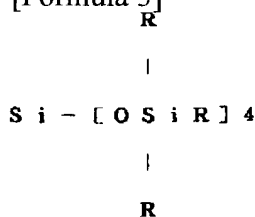
[0019] a line -- polysiloxanes (II)

[Formula 2]



[0020] Tetrahedron siloxanes (III)

[Formula 3]



[0021] (The silicon atom whose at least one R which the integer of 3-30 and n are hydrogen, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or an aryloxy group for the integers from 0 to 400 and R, and m has combined with the silicon atom is hydrogen exists in [two or more] a molecule.)

The organic ORGANO siloxane with the above structures can perform alternative bridge formation to rubber.

[0022] the catalyst for which the rubber bridge formation catalyst (d) of the 1st combination promotes a hydro silanizing catalyst, i.e., a hydro silanizing reaction, -- it is -- the example of representation -- the [, such as palladium, a rhodium, and platinum,] -- VIII group transition metals or those compounds, and a complex are mentioned. The most general catalyst, then dichlorobis (acetonitrile) palladium (II), a chloro tris (triphenyl phosphine) rhodium (I), chloroplatinic acid, etc. are famous. When the rubber cross linking agent (c) of the 2nd combination is explained in more detail, a fundamental component is phenol resin which is based on the condensation of the permutation phenol or the non-permuted phenol in an alkaline medium which can be set, and an aldehyde, or is manufactured by the condensation of bifunctional phenol dialcohol. Metal halide [like ferric chloride and tin chloride] whose example of the rubber bridge formation catalyst in the 2nd combination (d) is is used suitably.

[0023] The 3rd rubber cross linking agent (c) has dialkyl peroxide which is the organic peroxide compound which has -OO-association in the molecular structure with the derivative of a hydrogen peroxide (HOOH), and has the structure expression of ROOR'. Specifically, dicumyl peroxide, II t-butyl peroxide, etc. are used.

[0024] Moreover, in order to high-distribute more a rubber cross linking agent (c) and a rubber bridge formation catalyst (d), it is desirable to use the thing which made one or more sorts chosen from a liquid component and a solid-state component dissolve or support these additives. It is made to dissolve in a concrete approach, then a concrete acetone, and a solvent like isopropanol, or there is technique which an inorganic filler like a silica is made to support with the condition of having melted to the direct or alcoholic solvent. Although especially the solvent used here is not limited, it is required to be inactive comparatively to the crosslinking reaction of rubber. The example of a solvent kind then a hydrocarbon system, an alcoholic system, a ketone system, an ester system, etc. are mentioned. Especially a limit does not have the concentration of the solution which should be prepared. Moreover, the inorganic filler needs to have the adsorption capacity force, and can illustrate carbon black, talc, a mica, a barium sulfate, a natural silicic acid, a synthetic silicic acid (white carbon), titanium oxide, etc. The method of preparation of a support catalyst can use a well-known approach.

[0025] The silane compound which is a sea component here under existence of the styrene thermoplastic elastomer which carried out the graft With the thermoplastic-elastomer constituent which the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber which carried out the graft of the silane compound which is an island component is made to construct a bridge dynamically, and is obtained Reflux of the elastomer 1g of this invention is carried out with a Soxhlet extractor for 10 hours using an ebullition xylene. The gel content shown by the percentage of insoluble matter dry weight (g))/(weight of a component contained in 1g of constituents (g)) which filtered the residue at the wire gauze of 80 meshes, and remained to (mesh up At least 30%, It is characterized by constructing a bridge so that it may become 50% or more (however, insoluble elements, such as inorganic packing, are not included in this) preferably, and performing this bridge formation during melting kneading of an elastomer.

[0026] in order to obtain such an elastomer -- the loadings of a rubber cross linking agent (c) -- the ethylene-alpha-olefin-disjugate-diene-interpolymer-rubber (a) 100 weight section -- receiving -- 0.5 - 30 weight section -- it can choose suitably [it is desirable and] out of 1 - 20 weight section, and the gel content can be adjusted. Moreover, the addition of a rubber bridge formation catalyst (d) can be added according to the class of cross linking agent. That is, the addition of (d) at the time of using the ORGANO siloxane system cross linking agent which has two or more SiH radicals in intramolecular can adopt 0.001 - 2 weight section as (d) suitably to the rubber component 100 weight section. When phenol system hardening resin is used for (c), the addition of (d) can adopt 0.1 - 5 weight section suitably to the rubber component 100 weight section. When organic peroxide is used for (c), an addition

can adopt 0.1 - 5 weight section suitably to the rubber component 100 weight section.

[0027] In any case, these cross linking agents (c) and a bridge formation catalyst (d) tend to become the foreign matter of about [that there is almost no increasing effectiveness] or a final product, when there is an inclination for a reaction rate to become slow and for the time amount from which sufficient bridge formation arises to become long in the case of under a lower limit and a upper limit is exceeded.

[0028] As an example of a silanol condensation catalyst (e), organometallic compounds, such as a dibutyl tin JIRAURI rate, the 1st tin of an acetic acid, dibutyl tin diacetate, dibutyltin dioctoate, naphthenic-acid lead, the zinc caprylate, naphthenic-acid cobalt, titaniumbutylate ester, lead stearate, zinc stearate, cadmium stearate, barium stearate, and calcium stearate, are raised. these additions -- (a) 100 weight section -- receiving -- 0.001 - 3 weight section -- it is 0.005 - 1 weight section preferably. Sufficient bridge formation does not progress in case of under the 0.001 weight section, but when 3 weight sections are exceeded, it is in the inclination for hardening to advance locally and for an appearance to get worse. It can add as it is, or the addition approach of a silanol condensation catalyst can be diluted with a masterbatch with resin, and a solvent, or can also adopt the approach of supporting and adding to a filler.

[0029] (e) can obtain the elastomer which has the rubber elasticity more than vulcanized-rubber equivalent under an elevated temperature by being added by the thermoplastic-elastomer constituent which (a) is made to construct a bridge alternatively and is obtained under existence of (b), performing a size enlargement process after that, and performing water bridge formation processing after that further. Moreover, the degree of hardness of the moldings obtained is adjusted, and in order to give flexibility, paraffin series oil can be added if needed. The softener for straight-mineral-oil system rubber generally called softening of rubber, bulking, the process oil used for the improvement in workability, or extender oil is the mixture which combined three persons of an aromatic series ring, a naphthene ring, and a paraffin chain, and the thing of the number of total carbon which the carbon number of a paraffin chain occupies 50% or more is called paraffin series, and let that to which a naphthene and a ring carbon number exceed [a naphthene ring carbon number / 30 to 45% of thing] 30% be an aromatic series system. The oil used by this invention has the desirable thing of paraffin series in the above-mentioned partition. Kinematic viscosity [in / in the description of the softener for paraffin series rubber / 37.8 degrees C] shows [-10--15 degree C and the flash point] 20 - 500cst, and the pour point shows 170-300 degrees C.

[0030] As desirable loadings of paraffin series oil, it is the 30 - 300 weight section to (a) 100 weight section, and is the 30 - 250 weight section still more preferably. The thing of the combination which surpassed the 300 weight sections has a possibility of being easy to produce the bleed out of a softener and producing adhesiveness in a final product, and has the inclination to reduce a mechanical property. Moreover, there is no semantics to add in case of under 30 weight sections.

[0031] It is also possible to blend an inorganic bulking agent if needed in the elastomer of this invention further. There are not only profits of aiming at the fall of product cost as an extending agent, but this inorganic **** agent has the advantage which gives positive effectiveness to quality improvement (a ***** form, fire-resistant grant, etc.). As an inorganic **** agent, there are a calcium carbonate, carbon black, talc, a magnesium hydroxide, a mica, a barium sulfate, a natural silicic acid, a synthetic silicic acid (white carbon), titanium oxide, etc., for example, and channel black, furnace black, etc. can be used as a carbon plaque. Talc and a calcium carbonate are economically advantageous and desirable among these inorganic bulking agents. Furthermore, various additives can be added if needed.

[0032] If the example of an additive is given, a nucleating agent, outside lubricant, inner lubricant, a hindered amine light stabiliser, a hindered phenolic antioxidant, a coloring agent, a flame retarder, and silicon system oil (the ORGANO siloxane, silane coupling agent, etc.) correspond. Moreover, other thermoplastics like polypropylene and thermoplastic urethane resin and various kinds of compatibilizers can also be blended. The compound of the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymers rubber (a) containing the hydrolysis nature silane of this invention, the styrene thermoplastic elastomer (b) containing a hydrolysis nature silane, and a rubber cross linking agent (c) and a rubber bridge formation catalyst (d) is kneaded, and all the general approaches used for manufacture of the usual resin

constituent and a rubber constituent can be adopted as an approach of making (a) constructing a bridge alternatively.

[0033] It is the mechanical melting kneading approach fundamentally, and a single screw extruder, a twin screw extruder, a Banbury mixer, various kneaders, Brabender, a roll, etc. are used for these. Under the present circumstances, after there being no limit in the addition sequence of each component, for example, carrying out preliminary mixing of the above (a), (b), and the (c) with mixers, such as a Henschel mixer and a blender, beforehand, if required, the approach of adding (d) and carrying out dynamic bridge formation with the above-mentioned kneading machine is employable. Moreover, 160 degrees C - 200 degrees C and a shear rate can choose suitably the temperature which carries out melting kneading in this case out of 1000 [100-]/sec. In order to make especially high distribution of rubber attain, it is desirable to have 1.0-5.5mm path clearance, and to carry out melting kneading with the 2 shaft kneading machine which rotates in the different direction with a very high tip speed called a part for 150-500m/. After performing melting kneading, it is possible to fabricate in a desired configuration using a thermoplastics making machine. That is, various kinds of shaping approaches, such as injection molding, extrusion molding, calender shaping, and blow molding, are applicable. Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0034]

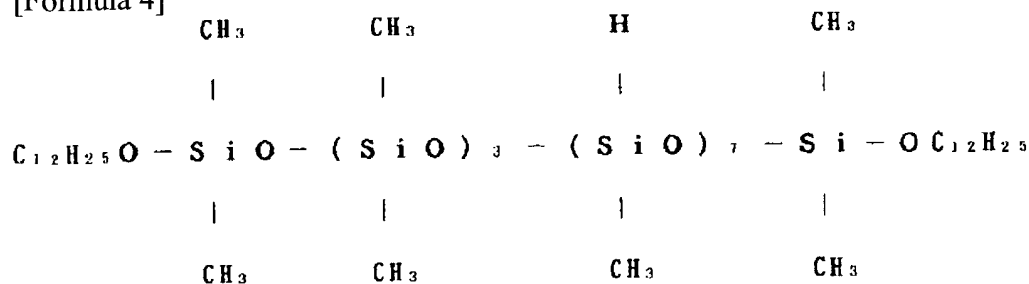
[Example] Each component blended in the example and the example of a comparison which are shown below is as follows.

<component a(1):hydrolysis nature silane content EPDM (graft EPDM)> ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer rubber Idemitsu DSM make Kel Tan K712[-- propylene content: -- 40 % of the weight and Mooney viscosity ML1 -- to +4 (125 degrees C):63 and the iodine number:16]100 weight section, it mixed with the vinyltrimetoxysilane 0.2 weight section and the dicumyl peroxide 0.1 weight section well, and kneaded and used with the extrusion temperature of 180-220 degrees C using the extruder.

<component a(2):EPDM> ethylene-propylene-ethylidene -- Kel Tan K712made from norbornene copolymer Rubber Idemitsu DSM [-- propylene content: -- 40 % of the weight, Mooney viscosity ML 1+4 (125 degrees C):63, and iodine number:16]

[0035] a <component b(1):hydrolysis nature silane content styrene thermoplastic elastomer (silane graph TOMA)> styrene-butylene-ethylene-styrene block copolymer and Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make H -- 1041 -- [-- styrene -- a content -- : -- 40 -- % of the weight -- MFR (230 degrees C) -- = -- 5.0 -- g -- /-- one -- -- zero -- a minute --] -- 100 -- weight -- the section -- receive the vinyltrimetoxysilane 2 weight section and JIKUMIRU the peroxide 0.1 weight section -- good -- mixing -- an extruder -- using -- extrusion temperature 180 - it kneaded at 220 degrees C, and the strand cut was performed and it used by making it a pellet type.

< component b (2) :P P> polypropylene resin, Wby Sumitomo Chemical Co., Ltd. 501 <component c:condensation catalyst> dibutyl tin JIRAURI rate [0036] <Component d(1):SiH> Nippon Unicar make [Formula 4]



[0037] < component d (2) :P N> thermal reaction nature alkylphenol resin and SPby Schenectady chemical company1045< component d (3) :P OX> organic peroxide and Nippon Oil & Fats Park Mill D< component e(1):bridge formation catalyst the 3-% of the weight 2-propanol solution of >

chloroplatinic acid 6 hydrate (the Yasuda chemical company make) -- preparing -- 10g of this solution -- colloidal silica (Aerosil 200 made from Japanese Aerosil) 100g -- it was made to support to inside and prepared.

< component e (2): Bridge formation catalyst 5g of zinc oxides was made to support > Kanto Chemistry salt manufacture-sized 2nd tin 1g, and it was prepared.

[0038] The <<example 1 - 12>> After carrying out the dryblend of all the components except c component, the said direction mold 2 shaft kneading machine (Japan Steel Works TEX44) was used, and it kneaded so that it might become the resin temperature of 160-180 degrees C by the shear rate of 800/sec, and the thermoplastic-elastomer constituent in which post-bridge formation is possible was obtained. Then, c component was added and the tube with the kneading temperature of 180 degrees C, bore phi4.0mm, a thickness [of 2.5mm], and a die length of 400mm was created using phi50 mmL/D=20 extruder. This tube was made to dip into warm water, bridge formation promotion was carried out, and the final product was obtained.

The example 1 of <<comparison - 6>> The examples 1-6 of a comparison indicated the example which used EPDM instead of the hydrolysis nature silane content EPDM, and performed kneading and shaping by the same approach.

The example 7 of <<comparison - 12>> The examples 7-12 of a comparison indicated the example which used PP instead of the hydrolysis nature silane content styrene thermoplastic elastomer, and performed kneading and shaping by the same approach. About the obtained final product, the following evaluations were performed based on JASO specification M316-80, and it put on Tables 1 and 2 about the example, and put on Tables 3 and 4 about the example of a comparison.

[0039] (1) When a front face was observed by appearance viewing, two or more BUTSU with a diameter of 100 microns or more was observed and only x and one BUTSU or less were observed, it considered as O.

(2) When dimensional-stability tolerance was less than $\pm 0.3\text{mm}$, it considered as O, and when it exceeded, it considered as x.

(3) The bursting test was performed according to proof-pressure sex-test JASO specification M319-80, and in O and the following, it was made into x when it was 0.3 or more MPas.

(4) The cylinder bending test was carried out according to heat-resistant aging test JASO specification M319-80. After 120 degrees C and 72-hour processing, when there was no crack initiation and O and a crack occurred, it considered as x.

(5) When the rate of change to before immersion of the volume after 72-hour immersion was 100% or less at 100 degrees C, it considered as O oil resistance test lubricating oil NO.3, and when it exceeded, it considered as x.

(6) -proof -- the cylinder bending test was carried out according to low-temperature-test JASO specification M319-80. - After 45 degrees C and 70-hour processing, when there was no crack initiation and O and a crack occurred, it considered as x.

(7) According to (6), the low temperature test-proof was performed over a long period of time after dependability [of 100 degrees C] x 1000-hour processing. After a trial When there was no crack initiation and O and a crack occurred, it considered as x.

[0040] The elastomer obtained from this result by performing a joint use pons also between a sea component and an island component while constructing the bridge in the sea component after constructing a bridge dynamically in an island component, It became clear to excel in dependability a low temperature performance-proof and over a long period of time, and to give the constituent more than a vulcanized-rubber EQC rather than the dynamic bridge formation mold thermoplastic elastomer which constructed the bridge alternatively only in the island component, and the elastomer which constructed the bridge independently in both the components of a sea component and an island component further, respectively.

[0041]

[Effect of the Invention] The elastomer obtained by the manufacture approach of this invention can enforce the shaping approach of thermoplastics, before performing water bridge formation processing,

and it can obtain the elastomer constituent which has about the same rubber elasticity as vulcanized rubber also under an elevated temperature by performing water bridge formation processing. since [namely,] can carry out melting kneading, this elastomer constituent can be easily fabricated in a desired configuration, and it excels in flexibility, the heat-resistant creep engine performance, and a mechanical strength, and it is stabilized, the rubber elasticity more than vulcanized-rubber equivalent is discovered over a long period of time over the large temperature requirement from an elevated temperature to low temperature and it excels also in long term stability further It can fabricate suitable for autoparts, a structural ingredient and household-electric-appliances components, various wire coverings (an insulation, sheath), and various industrial components, and can use. It is applicable also to packing which was able to use only vulcanized rubber especially until now, a seal, a hose, and a tube.

[0042]

[Table 1]

	実施例	1	2	3	4	5	6
組成	クラフトEPDM	100	100	100	100	100	100
	シソククラフト	20	50	100	20	50	100
	SiH	1	7	28	0	0	0
	PN	0	0	0	1	7	28
	重量 架橋触媒①	7	7	7	0	0	0
	量 架橋触媒②	0	0	0	10	10	10
部	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外觀	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	○	○	○	○	○	○
	長期信頼性	○	○	○	○	○	○

[0043]

[Table 2]

	実施例	7	8	9	10	11	12
組成部	グラフトEPDM	100	100	100	100	100	100
	シラングラフトマー	20	50	100	20	50	100
	SiH	0	0	0	7	0	0
	PN	0	0	0	0	7	0
	POX	1	7	28	0	0	7
	架橋触媒①	0	0	0	7	0	0
	架橋触媒②	0	0	0	0	10	0
部	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	1	1	1
性能	外観	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	○	○	○	○	○	○
	長期信頼性	○	○	○	○	○	○

[0044]

[Table 3]

	比較例	1	2	3	4	5	6
組成部	EPDM	100	100	100	100	100	100
	シラングラフトマー	50	100	50	100	50	100
	SiH	7	28	0	0	0	0
	PN	0	0	7	28	0	0
	POX	0	0	0	0	7	28
	架橋触媒①	7	7	0	0	0	0
	架橋触媒②	0	0	10	10	0	0
部	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外観	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	×	×	×	×	×	×
	長期信頼性	×	×	×	×	×	×

[0045]

[Table 4]

	比較例	7	8	9	10	11	12
組成・重量部	ケラックBPDM	100	100	100	100	100	100
	PP	50	100	50	100	50	100
	SiH	7	28	0	0	0	0
	PN	0	0	7	28	0	0
	POX	0	0	0	0	7	28
	架橋触媒①	7	7	0	0	0	0
	架橋触媒②	0	0	10	10	0	0
	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外觀	○	○	×	○	×	○
	寸法安定性	×	×	×	×	×	×
	耐圧性試験	×	×	×	×	×	×
	耐熱老化試験	×	×	×	×	×	×
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	×	×	×	×	×	×
	長期信頼性						

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-291116

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 12/00		7446-4J	C 0 8 F 12/00	
C 0 8 L 23/16	LCN		C 0 8 L 23/16	LCN
53/02	LLY		53/02	LLY

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-105227	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成8年(1996)4月25日	(72)発明者	岩佐 毅 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72)発明者	柴原 澄夫 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72)発明者	辻本 素芳 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 エラストマー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温から低温までの広い温度域にわたって加硫ゴム並のゴム弾性および長期安定性を有しつつ、良好な成形加工性をもたせるといった相反する特性を併せ持つ新規なエラストマーを得る。

【解決手段】 加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)と、加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)と、ゴム架橋剤(c)及びゴム架橋触媒(d)の配合物を混練する事により(a)を選択的に架橋させた後にシラノール縮合触媒(e)を添加し、さらに混練して賦形後、(a)と(b)とを水架橋させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)と、加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)と、ゴム架橋剤(c)及びゴム架橋触媒(d)の配合物を混練する事により(a)を選択的に架橋させた後にシラノール縮合触媒(e)を添加し、さらに混練して賦形後、(a)と(b)とを水架橋させる事を特徴とするエラストマーの製造方法。

【請求項2】 加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)が0.1~5重量%の範囲のグラフトされたシランを含有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムである請求項1記載のエラストマーの製造方法。

【請求項3】 加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)が0.1~5重量%の範囲のグラフトされたシランを含有する少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体又はその水添物である請求項1又は2記載のエラストマーの製造方法。

【請求項4】 加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)と加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)の配合重量比が90:10~50:50である請求項1、2又は3記載のエラストマーの製造方法。

【請求項5】 ゴム架橋剤(c)として分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤を用い、ゴム架橋触媒(d)として第VIII族遷移金属系触媒を用いる請求項1、2、3又は4記載のエラストマーの製造方法。

【請求項6】 ゴム架橋剤(c)としてフェノール系硬化性樹脂を用い、ゴム架橋触媒(d)として金属ハライドを用いる請求項1、2、3又は4記載のエラストマーの製造方法。

【請求項7】 ゴム架橋剤(c)及び/またはゴム架橋触媒(d)が液体成分、固体成分の中から選ばれる1種以上に溶解又は担持されている請求項1、2、3、4、5又は6記載のエラストマーの製造方法。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の製造方法を用いて得られるエラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長期にわたり安定した柔軟性、機械特性等を有し、高温から低温までの広い温度範囲で優れたゴム弾性を発揮する加硫ゴムの代替材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴムの軟質材料であって加硫工

程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、雑貨、履物等の分野で利用されている。熱可塑性エラストマーの構造の代表的な例としては、特開昭61-34050号公報に開示されている様に共重合体鎖中にハードセグメント及びソフトセグメントを交互に含有している種類のものや、特公昭53-21021号公報に開示されている様な有機過酸化物を用いて部分架橋したモノオレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂との熱可塑性ブレンド、さらには特公昭58-46138号公報に開示されている上記のブレンド系に架橋剤として熱反応性アルキルフェノール樹脂を用いるというものがある。

【0003】また、架橋剤としてアルキルフェノール樹脂の代わりにオルガノシロキサン化合物を用いる手法が米国特許第4803244号に提案されている。しかし、これらはいずれも高温から低温までの広い温度範囲での圧縮回復性が加硫ゴムに比べてまだ不十分であるために自動車用ウェザーストリップやダストブーツの様な特にゴム弾性が必要となる部材には用いることができなかった。

【0004】なぜなら、特開昭61-34050号公報の様にハードセグメントを拘束相とする物理架橋を用いたエラストマーの場合は、ハードセグメントの軟化点以上の温度域で圧縮回復性が低下し、加硫ゴム並のゴム弾性を持たせることが困難である。また、特公昭53-21021号公報や、特公昭58-46138号公報や、米国特許第4803244号等の様にゴム成分と樹脂成分との熱可塑性ブレンドで、ゴム成分の架橋方法として有機過酸化物による部分架橋や、フェノール樹脂による架橋、オルガノシロキサンによる架橋を用いた場合は、いずれもマトリックスが熱可塑性樹脂であるために軟化点以上の温度域では圧縮回復性が低下する。

【0005】また、市販品としてマトリックスに結晶性樹脂を用いている場合が数多くあるが、これらはマトリックス樹脂のガラス転移点以下の温度域で加硫ゴム並の圧縮回復率を持たせることは困難である。このように、現状では高温から低温までの広い温度域にわたって加硫ゴム並の良好なゴム弾性を有しつつ、熱可塑性樹脂並の良好な成形加工性を有するエラストマーは未だ提案されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の熱可塑性エラストマー組成物では困難であった高温から低温までの広い温度域にわたって加硫ゴム並のゴム弾性および長期安定性を有しつつ、良好な成形加工性をもたせるといった相反する特性を両立させるべくなされたものである。

【0007】加硫ゴム並みのゴム弾性及び長期安定性を有しつつ、良好な成形加工性も有するというこの困難な

課題を達成するために種々検討を進めた結果、海成分に予め加水分解性シランをグラフトしたスチレン系熱可塑性エラストマーと、島成分に予め加水分解性シランをグラフトしたエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを用い、これらとゴムの架橋剤と、ゴムの架橋触媒との配合物を混練し島成分を選択的に架橋させることにより、成形加工性を有しつつゴム弾性を得た後、さらに水蒸気下での処理等を行うことにより海成分、島成分、さらに海成分と島成分の界面をも水架橋する事により課題が達成できる事を見いだした。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)と、加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)と、ゴム架橋剤(c)及びゴム架橋触媒(d)の配合物を混練する事により(a)を選択的に架橋させた後にシラノール縮合触媒(e)を添加し、さらに混練して賦形後、(a)と(b)とを水架橋させる事を特徴とするエラストマー及びその製造方法に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる、加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)は、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムに、有機不飽和シラン及び遊離ラジカル発生剤を添加し反応させてなるものであり、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとは、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンからなるものであり、 α -オレフィンは炭素数3~15のものが適している。非共役ジエンはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、及びメチレンノルボルネン等が使用できる。本発明においては、入手の容易さ、耐衝撃性改良の観点から α -オレフィンにはプロピレンが適しており、従ってEPDMが好適である。共重合体ゴムのエチレン/ α -オレフィン比は重量比で50/50~90/10、さらに好適には60/40~80/20が適している。ここで、用いられるゴムのムーニ粘度、ML₁₊₄(125℃)は10~120、好ましくは40~100である。

【0010】このムーニ粘度はゴムの分子量と加工特性の指標となっている。ここで、ゴム自身のムーニ粘度10未満のものはゴム分子量が非常に小さいことを意味しており、架橋ゴムの分子量が小さくなり、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。逆に、120を超えたものは成形加工性が著しく悪化するが、(a)にパラフィン系オイルを予め溶融混練(油展)し、見掛けのムーニ粘度を120以下に調整を施したものが市販されている。また、ゴムのヨウ素価は反応性の指標となっており値が大きいほど高活性を意味するが、本発明で用いられるゴム種では10~30、特に15~30の高活性種が好まし

い。

【0011】また、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)をグラフトさせるために使用される有機不飽和シランは、ベース樹脂相互の架橋点となるべくベース樹脂にグラフト化される。有機不飽和シランとしては、一般式 $RR'SiY_2$ (Rは1個のオレフィン不飽和炭化水素基、Yは加水分解しうる有機基、R'は脂肪族不飽和炭化水素基あるいはYとおなじもの)で表せる化合物が使用される。R'がYと同一で一般式 $RSiY_3$ で表せられる有機シランを利用することが好適であり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等があげられる。これらの添加量としてはベース樹脂100重量部に対して1~5重量部、好ましくは1~2重量部である。また、遊離ラジカル発生剤は、シラングラフト化反応の開始剤として用いられる。

【0012】本発明において使用される遊離ラジカル発生剤は重合開始作用の強い種々の有機過酸化物が用いられる。これらの添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0.01~0.5重量部、好ましくは0.05~0.2重量部である。前記(a)を得るには上記ベース樹脂、有機不飽和シラン、遊離ラジカル発生剤を所定量混合し、溶融混練する事により容易に得られる。また、(a)にシラン基を含有しない通常のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを混合したもの(a)と変わらず用いられる。

【0013】次に、本発明に用いられる加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)は、成形加工工程では熱可塑性を有し、賦形後に水架橋させることにより加硫ゴム並みの耐熱性を付与する働きを有している。(b)成分のベース樹脂であるスチレン系熱可塑性エラストマーは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体又はその水添物からなるものを意味している。特に、ベース樹脂として少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体又はその水添物を用いた場合には、その構成要素の各ブロックがミクロ相分離構造を有しているため、常温では水架橋を施さなくてもそれ自身が熱可塑性エラストマーとして用いられるほど、圧縮時の変形回復率に優れている。また水架橋を施せば、かなり高温においても優れた変形回復率を保持することが出来る。且つ相溶化剤として用いられる事から、種々の樹脂との親和性も良好である。そのため、得られるエラストマーでは島成分であるゴムの高分散が達成でき、更に海成分自体も圧縮時の変形回復率が優れているので、(b)を架橋させることにより加硫ゴム同等以上のゴム弾性を付与できる。

【0014】さらに、水添物を用いた方が、耐候性、耐

10

20

30

40

50

5

熱性が向上する傾向にある。(b)においてベース樹脂をグラフト化させるために使用される有機不飽和シランは、ベース樹脂相互の架橋点となるべくベース樹脂にグラフト化される。有機不飽和シランとしては、一般式 $R-R'-SiY_2$ (R は1価のオレフィン不飽和炭化水素基、 Y は加水分解しうる有機基、 R' は脂肪族不飽和炭化水素基あるいは Y とおなじもの)で表せる化合物が使用される。 R' が Y と同一で一般式 $R-SiY_3$ で表せられる有機シランを利用することが好適であり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等があげられる。これらの添加量としてはベース樹脂100重量部に対して1~5重量部、好ましくは1.5~2.5重量部である。1重量部未満であると十分なグラフト化が起こらず、又5重量部を上回ると経済的でないばかりか成形加工性が低下する傾向がある。また、遊離ラジカル発生剤は、シラングラフト化反応の開始剤として用いられる。

【0015】本発明において使用される遊離ラジカル発生剤は重合開始作用の強い種々の有機過酸化物が用いられる。これらの添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0.01~0.5重量部、好ましくは0.05~0.2重量部である。0.01重量部未満では十分なシラングラフト化反応が進行せず、また0.5重量部を上回ると押出加工性が低下し成形物外観が悪くなる傾向にある。(b)を得るには上記ベース樹脂、有機不飽和シラン、遊離ラジカル発生剤を所定量混合し、熔融混練する事により容易に得られる。(a)対(b)の配合重量比は、50:50~90:10、好ましくは50:50~85:15である。(a)の比率が90以上の場合では、水架橋前の組成物の加工性が悪くなる。

【0016】次に本発明で用いられるゴムの架橋剤

(c)、ゴム架橋触媒(d)はゴム成分を架橋し、ゴム弾性を発現させるために高架橋密度を形成させるために添加する。ここで、架橋触媒というのは、架橋剤が架橋反応を起こすために用いられる触媒、あるいは架橋反応を助けるような架橋助剤のことを意味している。架橋触媒を用いることにより、実用的な速度で架橋剤が架橋反応を起こすことができる。ゴム架橋剤(c)、ゴム架橋触媒(d)については特に制限なく、通常のジエン含有ゴムの加硫剤たる化合物、組成物から選ぶことができる。加工性を維持しながら、高ゴム弾性を発現させるためにはゴム成分のみを選択できるゴム架橋剤(c)、ゴム架橋触媒(d)が好ましい。具体的には、ゴム架橋剤(c)が分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤、ゴム架橋触媒(d)がヒドロシリル化触媒の組み合わせ、あるいはゴム架橋剤(c)がフェノール系硬化性樹脂、ゴム架橋触媒(d)が金属ハライドの組み合わせ、あるいはゴム架橋剤(c)が有機過酸化物である場合が挙げられる。

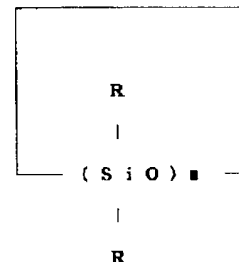
6

【0017】即ち、1番目の組合せのゴム架橋剤(c)はSiH基を2つ以上持つ有機オルガノシロキサン化合物類である。この架橋法はSiH基のゴム成分中の不飽和炭化水素への選択的な付加反応(ヒドロシリル化)を利用したものである。架橋剤となり得るためには2分子以上のゴムに付加することが必要条件であるから分子中に2つ以上のSiH基を持つ必要がある。具体的な化合物例は以下に示すように環状ポリシロキサン類

(I)、線状ポリシロキサン類(II)、四面体シロキサン類(III)の構造を持つ化合物が代表的である。また、該化合物から誘導された化合物及びまたはポリマーを用いても良い。

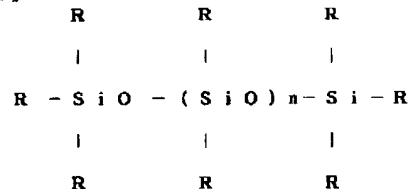
【0018】環状ポリシロキサン類(I)

【化1】



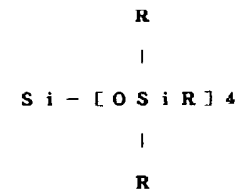
【0019】線状ポリシロキサン類(II)

【化2】



【0020】四面体シロキサン類(III)

【化3】



【0021】(m は3~30の整数、 n は0から400までの整数、 R は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基であり、かつ珪素原子に結合している少なくとも1個の R が水素である珪素原子が分子中に2個以上存在するものである。)上記のような構造を持つ有機オルガノシロキサンがゴムに対して選択的な架橋を行うことができる。

【0022】1番目の組合せのゴム架橋触媒(d)はヒドロシリル化触媒即ちヒドロシリル化反応を促進する触媒であり、代表例はパラジウム、ロジウム、白金などの第VIII族遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。最も一般的な触媒とすればジクロロビス

7

(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸等が有名である。2番目の組合せのゴム架橋剤(c)をより詳しく説明すると、基本成分はアルカリ性媒体中における置換フェノール又は未置換フェノールとアルデヒドとの縮合によるか或いは二官能性フェノールジアルコール類の縮合により製造されるフェノール樹脂である。2番目の組合せ中のゴム架橋触媒(d)の例は塩化鉄、塩化スズの様な金属ハライドが好適に用いられる。

【0023】3番目のゴム架橋剤(c)は、過酸化水素(HOOH)の誘導体で分子構造中に-O-O-結合を持つ有機過酸化化合物であり、R-O-O-R'の構造式を持つジアルキルペルオキシド等がある。具体的には、ジクミルペルオキシド、ジテブチルペルオキシド等が用いられる。

【0024】また、ゴム架橋剤(c)及びゴム架橋触媒(d)をより高分散させるためにはこれらの添加物を液体成分、固体成分の中から選ばれる1種以上に溶解又は担持させたものを用いることが好ましい。具体的な方法とすれば、アセトン、イソプロパノールの様な溶媒に溶解させたり、直接、又はアルコール溶媒に溶かした状態でシリカの様な無機フィラーに担持させる手法がある。ここで用いられる溶媒は特に限定されることはないが、ゴムの架橋反応に対して比較的不活性であることが必要である。溶媒種の例とすれば、炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系等が挙げられる。調製すべき溶液の濃度は特に制限は無い。また、無機フィラーは吸着能力を有することが必要であり、カーボンブラック、タルク、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホホワイトカーボン)、酸化チタン等が例示できる。担持触媒の調製法は公知の方法を用いることが出来る。

【0025】ここで、海成分であるシラン化合物をグラフトしたスチレン系熱可塑性エラストマーの存在下で、島成分であるシラン化合物をグラフトしたエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを動的に架橋させて得られる熱可塑性エラストマー組成物とは、本発明のエラストマー1gを沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網で濾過し、(メッシュ上に残留した不溶物乾燥重量(g))/(組成物1g中に含まれるa成分の重量(g))の百分率で示されるゲル含有率が少なくとも30%、好ましくは50%以上(ただし、無機充填物等の不溶成分はこれに含まない)となるように架橋したものであり、かつ該架橋がエラストマーの溶融混練中に行われることを特徴とする。

【0026】このようなエラストマーを得るため、ゴム架橋剤(c)の配合量は、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の中から好適に選ぶことができ、そのゲル含量を調節すること

8

ができる。またゴム架橋触媒(d)の添加量は架橋剤の種類に応じて添加することができる。即ち(d)に分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤を用いた場合の(d)の添加量はゴム成分100重量部に対して0.001~2重量部を好適に採用できる。

(c)にフェノール系硬化樹脂を用いた場合には、

(d)の添加量はゴム成分100重量部に対して0.1~5重量部を好適に採用できる。(c)に有機過酸化化合物を用いた場合には、添加量はゴム成分100重量部に対して0.1~5重量部を好適に採用できる。

【0027】これらの架橋剤(c)及び架橋触媒(d)は、いずれの場合も下限値未満の場合には、反応速度が遅くなり十分な架橋が起こる時間が長くなる傾向があり、また、上限値を越えた場合は増量する効果はほとんどないばかりか最終製品の異物となってしまう傾向がある。

【0028】シラノール縮合触媒(e)の具体例としては、ジブチル錫ジラウリレート、酢酸第1錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、チタン酸テトラブチルエステル、ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機金属化合物があげられる。これらの添加量は(a)100重量部に対して、0.001~3重量部、好ましくは0.005~1重量部である。0.001重量部未満だと十分な架橋が進まず、3重量部を越えると局所的に硬化が進行し外観が悪化する傾向にある。シラノール縮合触媒の添加方法はそのまま添加したり、樹脂とのマスターバッチ、溶媒で希釈したり、あるいはフィラーに担持するなどして添加する方法も採用できる。

【0029】(e)は、(b)の存在下で(a)を選択的に架橋させて得られる熱可塑性エラストマー組成物に添加され、その後賦形工程を行い、更にその後水架橋処理を行うことにより、高温下で加硫ゴム同等以上のゴム弾性を有するエラストマーを得ることができる。また、得られる成形物の硬度を調整し、柔軟性を与えるためにパラフィン系オイルを必要に応じて添加することが出来る。一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルとよばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は芳香族環、ナフテン環、パラフィン鎖の3者を組みあわせた混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数の50%以上占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30から45%のものがナフテン系、芳香環炭素数が30%を越えるものが芳香族系とされる。本発明で用いられるオイルは上記区分でパラフィン系のものが好ましい。パラフィン系ゴム用軟化剤の性状は37.8℃における動粘度が20~500cst、流動点が-10~-15℃および引火点が170~300℃を示す。

【0030】パラフィン系オイルの好ましい配合量としては(a)100重量部に対して30~300重量部であり、さらに好ましくは30~250重量部である。300重量部をこえた配合のものは、軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を生じる恐れがあり、機械的性質を低下させる傾向がある。また、30重量部未満だと添加する意味がない。

【0031】本発明のエラストマーにおいてはさらに必要に応じて、無機充填剤を配合することも可能である。この無機充填剤は、増量剤として製品コストの低下をはかることの利益があるばかりでなく、品質改良(耐熱成形、難燃性付与等)に積極的効果を付与する利点もある。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等があり、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーネスブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうちタルク、炭酸カルシウムは経済的にも有利で好ましいものである。さらに必要に応じて、各種添加剤を添加することができる。

【0032】添加剤の例をあげると、造核剤、外滑剤、内滑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、着色剤、難燃剤、シリコン系オイル(オルガノシロキサン、シランカップリング剤等)が該当する。また、ポリプロピレン、熱可塑性ウレタン樹脂のような他の熱可塑性樹脂、各種の相溶化剤をブレンドすることもできる。本発明の加水分解性シランを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)と、加水分解性シランを含有するスチレン系熱可塑性エラストマー(b)と、ゴム架橋剤(c)及びゴム架橋触媒(d)の配合物を混練し、(a)を選択的に架橋させる方法としては、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられる一般的な全ての方法を採用できる。

【0033】基本的には機械的溶融混練方法であり、これらには単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー、ブラベンダー、ロール等が用いられる。この際、各成分の添加順序には制限がなく、例えば、前記(a)、(b)、(c)を前もってヘンシェルミキサー、ブレンダー等の混合機で予備混合した後、必要であれば(d)を添加して上記の混練機で動的架橋する方法を採用することができる。また、この際溶融混練する温度は160℃~200℃、剪断速度は100~1000/secの中から好適に選ぶことができる。特にゴムの高分散を達成させるには、1.0~5.5mmの

クリアランスを有し、150~500m/分という極めて高い先端速度で、異方向に回転する二軸混練機によって溶融混練することが望ましい。溶融混練を行った後、熱可塑性樹脂成形機を用いて所望の形状に成形することが可能である。即ち、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の各種の成形方法が適用可能である。以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0034】

【実施例】以下に示す実施例及び比較例において配合した各成分は次の通りである。

<成分a(1):加水分解性シラン含有EPDM(ケラ7EPDM)>

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM 製ケルタンK712 [プロピレン含量:40重量%, M_n 粘度 ML_{1+4} (125℃):63, ヨウ素価:16] 100重量部に対して、ビニルトリメトキシシラン0.2重量部、ジクミルパーオキサイド0.1重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度180~220℃で混練して用いた。

<成分a(2):EPDM>

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM(株)製ケルタンK712 [プロピレン含量:40重量%, M_n 粘度 ML_{1+4} (125℃):63, ヨウ素価:16]

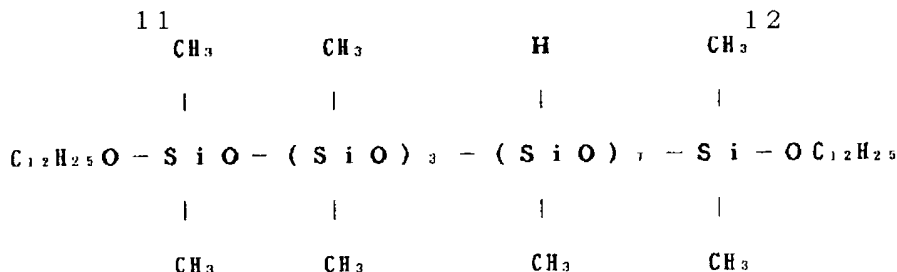
【0035】<成分b(1):加水分解性シラン含有スチレン系熱可塑性エラストマー(シラングラフトマー)>スチレン-ブチレン-エチレン-スチレンブロック共重合体、旭化成工業(株)製 H1041 [スチレン含量:40重量%, MFR(230℃)=5.0g/10分] 100重量部に対して、ビニルトリメトキシシラン2重量部、ジクミルパーオキサイド0.1重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度180~220℃で混練し、ストランドカットを行いベレット状にして用いた。

<成分b(2):PP>ポリプロピレン樹脂、住友化学工業(株)製W501

<成分c:縮合触媒>ジブチル錫ジラウレート

【0036】<成分d(1):SiH>日本ユニカー(株)製

【化4】



【0037】<成分d(2):PN>熱反応性アルキルフェノール樹脂、スケネクタディー・ケミカル社製SP1045

<成分d(3):POX>有機過酸化物、日本油脂製パークミルD

<成分e(1):架橋触媒>塩化白金酸6水和物(安田薬品社製)の3重量%2-プロパノール溶液を調製し、この溶液10gをコロイダルシリカ(日本アエロジル製アエロジル200)100g中に担持させて調製した。

<成分e(2):架橋触媒>関東化学(株)製塩化第2スズ1gを酸化亜鉛5gに担持させて調製した。

【0038】《実施例1~12》c成分を除く全ての成分をドライブレンドした後、同方向型二軸混練機(日本製鋼所製TEX44)を使用して、800/secの剪断速度で樹脂温160~180℃になるように混練した後架橋可能な熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、c成分を添加してφ50mmL/D=20押出機を用いて混練温度180℃、内径φ4.0mm、肉厚2.5mm、長さ400mmのチューブを作成した。このチューブを温水中に浸漬させて、架橋促進させて最終製品を得た。

《比較例1~6》比較例1~6では、加水分解性シラン含有EPDMの代わりにEPDMを用いて同様の方法により混練、成形を行った例を記載した。

《比較例7~12》比較例7~12では、加水分解性シラン含有スチレン系熱可塑性エラストマーの代わりにPPを用いて同様の方法により混練、成形を行った例を記載した。得られた最終製品について、JASO規格M316-80に準拠し以下の評価を行い、実施例については表1、2に載せ、比較例については表3、4に載せた。

【0039】(1) 外観

目視にて表面を観察し、直径100ミクロン以上のブツを2つ以上観察した場合は×、1つ以下のブツしか観察しなかった場合は○とした。

(2) 寸法安定性

許容差が±0.3mm以内の場合は○、越えた場合は×とした。

(3) 耐圧性試験

JASO規格M319-80に準じて破裂試験を行い、0.3MPa以上であれば○、未満の場合は×とした。*50

* (4) 耐熱老化試験

10 JASO規格M319-80に準じて円筒曲げ試験を実施した。120℃、72時間処理後、亀裂発生がなければ○、亀裂が発生すれば×とした。

(5) 耐油性試験

潤滑油NO. 3に100℃で72時間浸漬後の体積の浸漬前に対する変化率が100%以下の場合は○、越えた場合は×とした。

(6) 耐低温試験

JASO規格M319-80に準じて円筒曲げ試験を実施した。-45℃、70時間処理後、亀裂発生がなければ○、亀裂が発生すれば×とした。

(7) 長期信頼性

100℃×1000時間処理後に(6)に準じて耐低温試験を行った。試験後、亀裂発生がなければ○、亀裂が発生すれば×とした。

【0040】この結果から、島成分を動的に架橋した後で、海成分を架橋すると同時に海成分と島成分の間でも共架橋を行うことにより得られたエラストマーは、島成分のみを選択的に架橋した動的架橋型熱可塑性エラストマーや、更に海成分と島成分の両成分をそれぞれ単独に架橋したエラストマーよりも耐低温性及び長期信頼性に優れ、加硫ゴム同等以上の組成物を与えることが明らかになった。

【0041】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られたエラストマーは水架橋処理を施す前は熱可塑性樹脂の成形方法を実施でき、水架橋処理を施すことによって高温下でも加硫ゴム並のゴム弾性を持つエラストマー組成物を得ることができる。即ち、該エラストマー組成物は熔融混練させて所望の形状に容易に成形することができ、柔軟性、耐熱クリープ性能、機械的強度に優れ、高温から低温までの広い温度範囲にわたって加硫ゴム同等以上のゴム弾性を長期にわたって安定して発現し、さらに長期安定性にも優れているため、自動車部品や、建築用材料、家電部品、各種電線被覆(絶縁、シース)及び各種工業部品に好適に成形し利用することができる。特にこれまで加硫ゴムしか利用することができなかったパッキン、シール、ホース、チューブにも適用が可能である。

【0042】

【表1】

13

14

	実施例	1	2	3	4	5	6
組成	ｸﾞﾗﾌﾄEPDM	100	100	100	100	100	100
	ｼｬﾝｸﾞﾗﾌﾄﾏｰ	20	50	100	20	50	100
	SiH	1	7	28	0	0	0
	PN	0	0	0	1	7	28
	重量 架橋触媒①	7	7	7	0	0	0
	重量 架橋触媒②	0	0	0	10	10	10
部	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外觀	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	○	○	○	○	○	○
	長期信頼性	○	○	○	○	○	○

【0043】

* * 【表2】

	実施例	7	8	9	10	11	12
組成	ｸﾞﾗﾌﾄEPDM	100	100	100	100	100	100
	ｼｬﾝｸﾞﾗﾌﾄﾏｰ	20	50	100	20	50	100
	SiH	0	0	0	7	0	0
	PN	0	0	0	0	7	0
	POX	1	7	28	0	0	7
	重量 架橋触媒①	0	0	0	7	0	0
量	重量 架橋触媒②	0	0	0	0	10	0
	部 縮合触媒	0.1	0.1	0.1	1	1	1
性能	外觀	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	○	○	○	○	○	○
	長期信頼性	○	○	○	○	○	○

【0044】

* * 【表3】

15

16

	比較例	1	2	3	4	5	6
組成部	EPDM	100	100	100	100	100	100
	シリコンラバー	50	100	50	100	50	100
	SiH	7	28	0	0	0	0
	PN	0	0	7	28	0	0
	POX	0	0	0	0	7	28
	架橋触媒①	7	7	0	0	0	0
	架橋触媒②	0	0	10	10	0	0
	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外觀	○	○	○	○	○	○
	寸法安定性	○	○	○	○	○	○
	耐圧性試験	○	○	○	○	○	○
	耐熱老化試験	○	○	○	○	○	○
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	×	×	×	×	×	×
	長期信頼性	×	×	×	×	×	×

【0045】

* * 【表4】

	比較例	7	8	9	10	11	12
組成部	シリコンEPDM	100	100	100	100	100	100
	PP	50	100	50	100	50	100
	SiH	7	28	0	0	0	0
	PN	0	0	7	28	0	0
	POX	0	0	0	0	7	28
	架橋触媒①	7	7	0	0	0	0
	架橋触媒②	0	0	10	10	0	0
	縮合触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能	外觀	○	○	×	○	×	○
	寸法安定性	×	×	×	×	×	×
	耐圧性試験	×	×	×	×	×	×
	耐熱老化試験	×	×	×	×	×	×
	耐油性試験	○	○	○	○	○	○
	耐低温試験	×	×	×	×	×	×
	長期信頼性						